

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 3 日
Date of application:

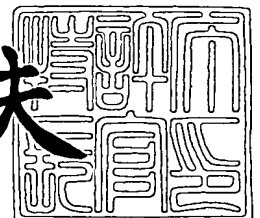
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 8 4 4 6
Applicati n Number:
[ST. 10/C : [J P 2 0 0 3 - 0 6 8 4 4 6]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s)

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2662

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/09
G03C 1/034

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 佐藤 忠伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大島 直人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤およびハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン化銀粒子中に 10^{-5} 秒以上 3 秒以下の間の平均電子徐放時間を与える金属錯体を少なくとも 2 種類含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

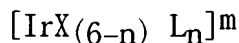
【請求項 2】

前記少なくとも 2 種類の金属錯体のうち、少なくとも 1 種類が 10^{-5} 秒以上 10^{-3} 秒未満の平均電子徐放時間を与え、少なくとも 1 種類が 10^{-3} 秒以上 3 秒以下の平均電子徐放時間を与える金属錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項 3】

前記金属錯体が下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のハロゲン化銀乳剤。

一般式 (I)



X；ハロゲンイオンまたは擬ハロゲンイオン

L；Xとは異なる任意の配位子

n；1から6までの整数

m；-4から+4までの整数

【請求項 4】

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層が請求項 1～3 のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀乳剤およびハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。特に、ドーパント技術を用いた高感度、高階調で相反則不軌のないハロゲン

化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化銀粒子を改質し、ハロゲン化銀写真感光材料全体の性能を期待するように改善する技術の一つとして、銀イオンとハライドイオン以外の物質(ドーパント)を組み込む技術(ドーピング技術)がある。特に遷移金属イオンのドーピング技術については多くの研究がなされてきた。遷移金属イオンはハロゲン化銀粒子中にドーパントして入り込んだ時はその添加量が極めて僅かであっても写真性能を効果的に変えることが一般に認められている。

【0003】

ハロゲン化銀乳剤の写真特性をさらに効果的に改善するためには、遷移金属イオンばかりではなく、遷移金属錯体をハロゲン化銀粒子中にドーピングする技術も知られてきた。ハロゲン化銀粒子に遷移金属錯体をドーピングすることで改善されるハロゲン化銀乳剤の性能としては、感度(高感化)、相反則不軌(低照度相反則不軌、高照度相反則不軌)、階調(硬調化)が挙げられるが、高塩化銀乳剤では特に高照度相反則不軌を改良することが重要な技術となる。高照度相反則不軌を改良するためには多くの場合、イリジウム錯体が用いられる。イリジウム錯体をハロゲン化銀粒子にドーピングした例は特開平1-285941号、同3-118583号、同4-213449号、同4-278940号、同5-66511号、同5-313277号、同6-82947号、同6-235995号、同7-72569号、同7-72576号、同11-202440号、同11-295841号各公報等の開示されており、イリジウム錯体の配位子としては最も一般的には塩化物イオンが用いられるが、他にもフッ化物イオン、臭化物イオン、 H_2O 、シアニ化物イオン、ニトロシル、チオニトロシルが用いられている。さらに、米国特許5,360,712号には有機化合物を配位子としたドーパント技術が開示されており、 $[IrCl_5(thia)]^{2-}$ (thia =チアゾール)が高照度不軌を改善するドーパントとして開示されている。

【0004】

一方、高感化乳剤を得るためには特にシアニ化物イオン6つを配位子とするVI

II族金属錯体をドーブした乳剤の開示例が多い。特公昭48-35373号公報はシアン化物イオンを含むドーパントとしてヘキサシアノ鉄(II)錯体、及び、ヘキサシアノ鉄(III)錯体に関して開示している。ヘキサシアノ鉄(II)錯体をドーブすることで高感度な乳剤を得た例は他にも数多くあり、例えば、特開平5-66511号公報、米国特許第5,132,203号明細書等の開示されている。鉄錯体以外にもシアノ錯体をドーブすることで得られる高感度な乳剤が知られており、特開平2-20853号公報にはレニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムによる錯体が沃塩化銀にドーブされると高感度であるハロゲン化銀乳剤が得られることが開示されている。また、高階調な乳剤を得るためにもまたドーブ技術が用いられており、欧州特許033642号、同0606895号、同0610670号に開示されるように遷移金属錯体の配位子としてニトロシルまたはチオニトロシルを用いる技術が開示されている。この時中心金属としてはルテニウムまたはオスミウムが用いられている。硬調な乳剤を得るためにはニトロシルまたはチオニトロシルを用いるばかりではなく、ヘキサクロロルテニウム、ヘキサクロロイリジウム、ヘキサクロレニウムを用いることが有効であることが、特開昭63-184740号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号各公報に記載されている。

【0005】

近年では単独ドーパントでのさらなる性能向上のため、有機化合物を配位子とした錯体をハロゲン化銀粒子にドーブする技術も開示されている。米国特許5,360,712号、同5,457,021号、同5,462,849号各明細書、欧州特許0709724号明細書、特開平7-72569、同8-179452各公報には多くの有機化合物を配位子とする錯体を用いる例が示されており、特に $[(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{m-4,4'-bipyridine})\text{Fe}(\text{CN})_5]^{6-}$ をドーブした時に高感化の効果が大きいことが記載されている。前述の $[\text{IrCl}_5(\text{thia})]^{2-}$ をドーブする技術はこの単独ドーパントで乳剤性能の向上を目指す技術の一端である。さらに、特開平11-24194号公報では $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{Ph})_3)]^0$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{Ph})_2)]^0$ をドーブすることで高感度で相反則不軌が改良された乳剤が、特開平11-102042号公報では $[\text{M}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Ru}^{2+}, \text{Ir}^{3+}$)、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]^0$ 、 $[\text{M}'(\text{CN})_3\text{L}]^-$ (

$M' = Pd^{2+}, Pt^{2+}$), $[IrCl_5L]^{2-}$ 型の錯体において、L に 2-mercaptobenzimidazole、5-methyl-s-triazolo(1.5-A)pyrimidine-7-ol、2-mercapto-1,3,4-oxadiazole を用いた時に高感度な乳剤を得る技術が開示されており、特開平 10-293377 号公報では $[RuCl_5L']^{2-}$ ($L' =$ イミダゾール、ベンズイミダゾール及びその誘導体) をドーパした乳剤では著しい硬調化が見られ、その時の感度は従来の減感硬調化ドーパントを用いた乳剤より大幅に高くなることが開示されている。

【0006】

これらのドーパントは単独でも写真特性を有効に改善するが、複数のドーパントを同時に用いることで、それぞれのドーパントの性質を合わせ持った乳剤を得ることが出来る。高感度で相反則不軌の少ない乳剤については、特開平 2-125425 号[特許文献 1]、同 3-132647 号[特許文献 2]、同 3-188437 号[特許文献 3] 各公報等が開示されている様にヘキサシアノ錯体とイリジウム錯体を併用することで実現されている。硬調で低照度または/及び高照度相反則特性に優れた乳剤は、米国特許 5474888 号[特許文献 4]、同 5500335 号[特許文献 5] 明細書、特開平 4-51233 号公報[特許文献 6] に記載されるようにニトロシルを配位子とするルテニウムまたはオスミウム錯体とイリジウム錯体を併用することで得ることが出来る。また、高感度で硬調な乳剤を得るためには、錯体の配位子としてニトロシルを用いたルテニウム錯体またはオスミウム錯体とシアン化物イオンを配位子とする鉄錯体またはルテニウム錯体を併用する技術が、米国特許 5480771 号[特許文献 7]、欧州特許 0606893 号[特許文献 8]、同 0606894 号[特許文献 9]、同 0606895 号[特許文献 10]、同 0610670 号[特許文献 11] 各明細書が開示されている。さらに 3 種類のドーパントを併用することで、高感度で硬調な相反則不軌の少ない乳剤を得ることが出来、特開平 8-314043 号[特許文献 12]、同 8-328182 号[特許文献 13]、同 8-211529 号[特許文献 14]、同 8-211530 号[特許文献 15] 各公報、および米国特許 5480771 号明細書[特許文献 16] には、高感化ドーパントとしてヘキサシアノルテニウム(II)、硬調化ドーパントとしてペンタクロロニトロシルオス

ミウム(II)、相反則不軌改良ドーパントとしてヘキサクロロイリジウム(IIIまたはIV)を使用することで硬調で高感度な相反則不軌の少ない乳剤が開示されている。3種類のドーパントを使用した乳剤の開示例としてはこの他に特開平 1 1 - 2 8 2 1 1 4 号公報[特許文献 1 7] に記載がある。この例ではペンタクロロニトロシルオスミウム、ヘキサクロロイリジウム、ペンタクロロ(チアゾール)イリジウムを併用し、幅広い露光強度で相反則不軌が少なく硬調な乳剤を得ている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、それぞれのドーパントが与える性能が向上し、かつ、複数のドーパントを併用する技術によってさらなる性能の向上がもたらされて来た現在の技術でも、感度や階調等、他の性能に悪影響を与えずに露光時間が10秒程度の低照度露光時から 10^{-6} 秒程度の高照度露光までの広い照度に亘って相反則不軌をさらに改良する(この範囲で感度を一致させる)技術が要望されている。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特開平 2 - 1 2 5 4 2 5 号公報

【特許文献 2】

特開平 3 - 1 3 2 6 4 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 3 - 1 8 8 4 3 7 号公報

【特許文献 4】

米国特許第 5 4 7 4 8 8 8 号明細書

【特許文献 5】

米国特許第 5 5 0 0 3 3 5 号明細書

【特許文献 6】

特開平 4 - 5 1 2 3 3 号公報

【特許文献 7】

米国特許第 5 4 8 0 7 7 1 号明細書

【特許文献 8】

欧州特許第 0 6 0 6 8 9 3 号明細書

【特許文献 9】

欧州特許第 0 6 0 6 8 9 4 号明細書

【特許文献 1 0】

欧州特許第 0 6 0 6 8 9 5 号明細書

【特許文献 1 1】

欧州特許第 0 6 1 0 6 7 0 号明細書

【特許文献 1 2】

特開平 8 - 3 1 4 0 4 3 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 8 - 3 2 8 1 8 2 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 8 - 2 1 1 5 2 9 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 8 - 2 1 1 5 3 0 号公報

【特許文献 1 6】

米国特許第 5 4 8 0 7 7 1 号明細書

【特許文献 1 7】

特開平 1 1 - 2 8 2 1 1 4 号公報

【0 0 0 9】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明では、より高感度で幅広い露光照度にわたり相反則不軌がなく、より高感度で硬調なハロゲン化銀写真感光材料を提供することを課題とする。

【0 0 1 0】**【課題を解決するための手段】**

前記の課題は下記的手段によって解決された。

(1) ハロゲン化銀粒子中に含有されることで 10^{-5} 秒以上 3 秒以下の間の平均電子徐放時間を与える金属錯体を少なくとも 2 種類ハロゲン化銀粒子中に含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0 0 1 1】

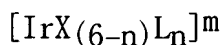
(2) 乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子に含有される少なくとも2種類の金属錯体のうち、少なくとも1種類が 10^{-5} 秒以上 10^{-3} 秒未満の平均電子徐放時間を与え、少なくとも1種類が 10^{-3} 秒以上3秒以下の平均電子徐放時間を与える金属錯体であることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0012】

(3) ハロゲン化銀粒子中に含まれる平均電子徐放時間が 10^{-5} 秒から3秒の間の金属錯体下記一般式(I)で表される金属錯体から選ばれることを特徴とする

(1) または(2)に記載のハロゲン化銀乳剤。

一般式(I)



X; ハロゲンイオンまたは擬ハロゲンイオン

L; Xとは異なる任意の配位子

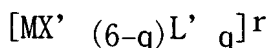
n; 1から6までの整数

m; -4から+4までの整数

【0013】

(4) 乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子中に更に下記一般式(II)で表される金属錯体を含有することを特徴とする(3)に記載のハロゲン化銀乳剤。

一般式(II)



M; Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu

X'; ハロゲンイオン

L'; 任意の無機化合物または有機化合物

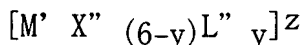
q; 0~6までの整数(但し、Irの場合は0)

r; -5から+4までの整数

【0014】

(5) 乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子中に更に下記一般式(III)で表される金属錯体を含有することを特徴とする(3)に記載のハロゲン化銀乳剤。

一般式(III)



M' ; Mg, Ca, Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni
, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd

X'' ; ハロゲンイオンまたはシアン化物イオン

L' ; 任意の無機化合物または有機化合物

y ; 0~6までの整数（但し、Irの場合は0）

z ; -5から+4までの整数

【0 0 1 5】

（6）一般式（II）および一般式（III）であらわされる金属錯体を共に含有することを特徴とする（3）に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 1 6】

（7）一般式（I）中の X が塩化物イオンまたは臭化物イオンから選ばれることを特徴とする（3）に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 1 7】

（8）一般式（I）中の L がSCN、OCNまたは複素環化合物の中から選ばれる配位子であることを特徴とする（3）または（7）に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 1 8】

（9）一般式（I）中の L が5員環の複素環化合物であり、環中に少なくとも2つの窒素原子とすくなくとも1つの硫黄原子を持つことを特徴とする（3）または（7）に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 1 9】

（10）一般式（I）中の L の環骨格に結合したメチル基より小さな置換基と塩素原子より大きな置換基を有することを特徴とする（9）に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 2 0】

（11）一般式（II）中の M がCr、Ru、Os、Rhから選ばれる遷移金属イオンであることを特徴とする（4）に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 2 1】

（12）一般式（II）中の L' がハロゲンイオン、 H_2O 、SCN、OCN、NO、NSおよび複素環化合物から選ばれることを特徴とする（4）または（11）に記載のハロ

ゲン化銀乳剤。

【0 0 2 2】

(1 3) 一般式 (III) 中のM' がTi、Zr、Fe、Ru、Co、Ni、Pd、Pt、CuおよびZnから選ばれることを特徴とする (5) に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 2 3】

(1 4) 一般式 (III) 中のM' がFeまたはRuから選ばれることを特徴とする (5) に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 2 4】

(1 5) 一般式 (III) 中のX'' がシアン化物イオンであることを特徴とする (5) または (1 4) に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 2 5】

(1 6) 一般式 (III) 中のL'' がシアン化物イオン、SCN、OCNまたは複素環化合物であることを特徴とする (5) または (1 4) に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 2 6】

(1 7) 乳剤中のハロゲン化銀粒子が粒子内にBr含有率が30mol%以下の塩臭化銀相を形成していることを特徴とする (1) ~ (1 6) のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

【0 0 2 7】

(1 8) 乳剤中のハロゲン化銀粒子が粒子内にI-を5mol%以下含有することを特徴とする (1) ~ (1 7) のいずれかに記載のハロゲン化銀乳剤。

(1 9) 上記 (1) ~ (1 8) のいずれかの乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【0 0 2 8】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

【0 0 2 9】

ハロゲン化銀写真乳剤の高照度相反則不軌は、高照度露光時にハロゲン化銀粒子内に多量の光電子が発生し、潜像分散が起こることにより発生する。従って、高照度不軌は、高照度露光により多量に発生した光電子を一時的に伝導帯から待

避させ、ある時間滞在した後に再び伝導帯に放出する機能をハロゲン化銀粒子内に持たせることにより改良することが出来る。これは高照度露光時のハロゲン化銀粒子内の状況を低照度露光時と同じ状況に作り替えることに相当する。この光電子を一時的に待避させる機能、即ち、光電子を一時的に捕獲する機能は遷移金属錯体をドーピングすることで実現することが出来る(この様なドーパントを電子徐放ドーパントあるいは照度変換ドーパントと呼ぶ)。高照度相反則不軌を改良する遷移金属錯体としてはこれまでヘキサクロロイリジウムが用いられて来た。ヘキサクロロイリジウムを用いた場合には中心金属であるイリジウムの最低空軌道に露光によって生じた光電子が捕獲され、ある一定時間この軌道に滞在した後、再び伝導帯に放出される(この露光から捕獲した電子を再放出するまでの時間を電子徐放時間と定義する)。この様にヘキサクロロイリジウムは多量に生じた光電子を一時的に待避させると言う、優れた機能を持つが、電子捕獲準位での滞在時間が長いために、高照度不軌を改良する一方で露光から現像までの時間に依存した感度の増加(潜像増感)が生じ写真性能が不安定になる。即ち、好ましい高照度相反則を写真性能が安定な下で得るためには伝導帯にある電子を捕獲したイリジウム中心から適度な時間で再び伝導帯に電子を放出しなければならない。露光光源が一定であれば、ある露光照度によりのみ対応した電子徐放時間を与えるドーパントを用いればよいが、異なる露光光源でも常に同じ写真特性を与える乳剤を得ようとする場合には、それぞれの露光光源の照度に対応した適切な電子徐放時間を持ったドーパントをハロゲン化銀粒子内に導入することが必要となる。

【0030】

電子徐放時間は相反則曲線あるいはダブルフラッシュ光伝導法により決定出来る。本発明における平均電子徐放時間はダブルフラッシュ光伝導法で決定したものを採用し、相反則曲線から決定した電子徐放時間でその値を確認した。ダブルフラッシュ光伝導法による電子徐放時間はマイクロ波光伝導法あるいはラジオ波光伝導法を用いて測定することができる。ダブルフラッシュ光伝導法では1度目の短時間露光を与えたのち、ある一定時間経過後、2度目の短時間露光を与える。1度目の露光でハロゲン化銀結晶中の電子トラップに電子が捕らえられると、直後に行われる2度目の露光では電子トラップは1度目の露光で捕獲された電子

で埋められており電子トラップに電子が捕獲されず伝導帯の電子数が減少しないため、2度目の露光時に観測される光伝導シグナルは大きくなる。これに対して、2回の露光間隔を十分にあげ、1度目の露光で電子トラップに捕らえられた電子が既に放出されている場合は、2度目の光伝導シグナルはほぼ元のシグナル強度に戻って観測される。2回の露光間隔を変え、2度目の光伝導シグナル強度の露光間隔による依存性を調べると、露光間隔と共に2度目の光伝導シグナル強度が減少してゆく様子が観測できる。このシグナル強度の変化が光電子の電子トラップからの徐放挙動を表しており、シグナルの減衰が生じる平均時間を求めることで平均電子徐放時間を表すことが出来る。一方、相反則曲線は(社)日本写真学会編「改定 写真工学の基礎—銀塩写真編—」P.297にある様に描くことが出来る。通常のハロゲン化銀乳剤、特に、塩化銀乳剤では、高照度付近を最高感度とし、低照度側、高照度側で減感が生じ下に凸の曲線を描く。これに対し、電子徐放ドーパントをドーピングすることで高照度相反則不軌を改良した乳剤での相反則曲線は、ある露光照度から高照度側の領域で減感を生じず感度変化がないフラットな領域が生まれ、ドーピングなしの相反則曲線と異なる。このフラットになり始める露光照度、即ち、ドーピングなしの特性曲線から差異が生じる露光照度での露光時間を電子徐放時間とする。電子徐放(光電子の再放出)の効果は露光が終わることで初めて効果を表すため、写真的に電子徐放効果が現れる時間を光電子の再放出が始まる時間、即ち、電子徐放時間と定義出来る。

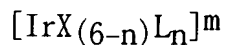
【0031】

電子徐放は、露光後ある一定時間、連続的に起こり続けるが、高照度相反則不軌を改良し、潜像増感を生じさせないためには 10^{-5} 秒から3秒の間に平均徐放時間が観測されることが好ましい。しかしながら、このような広い電子徐放時間を単独のドーパントでカバーすることは難しく現実にはこの領域を複数のドーパントでカバーする必要がある。これら複数のドーパントのうち少なくとも1種類は高照度領域で機能するドーパント(10^{-5} 秒以上 10^{-3} 秒未満の間の平均電子徐放時間を与える金属錯体)であり、少なくとも1種類は低照度領域で機能するドーパント(10^{-3} 秒以上3秒以下の間の平均電子徐放時間を与える金属錯体)であることが好ましい。

【0032】

本発明における好ましい平均電子徐放時間を与えるドーパントは下記一般式 (I) で表されるIr錯体であることが好ましい。

一般式 (I)



X; ハロゲンイオンまたは擬ハロゲンイオン

L; Xとは異なる任意の配位子

n; 1から6までの整数

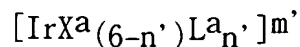
m; -4から+4までの整数

式中、Xは互いに同一でも異なってもよく、またLが複数存在する場合、複数のLは互いに同一でも異なってもよい。ハロゲンイオンとしてはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオンが挙げられる。上式において、擬ハロゲンイオンとは、ハロゲンイオンに似た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアン化物イオン(CN⁻)、チオシアン酸イオン(SCN⁻)、セレンシアン酸イオン(SeCN⁻)、テルロシアン酸イオン(TeCN⁻)、アジドジチオ炭酸イオン(SCSN₃⁻)、シアン酸イオン(OCN⁻)、雷酸イオン(ONC⁻)、アジ化物イオン(N₃⁻)等が挙げられる。Xとして好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、イソシアン酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、または、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。Lには特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

【0033】

一般式 (I) の金属錯体の中でも、下記一般式 (I a) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (I a)



X^a; ハロゲンイオンまたは擬ハロゲンイオン

L^a ; Xとは異なる任意の配位子

n' ; 1、2、または3

m' ; -4から+1までの整数

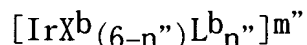
X^a は一般式 (I) の X と同義であり、好ましい範囲も同じである。 X^a は互いに同一であっても異なってもよい。 L^a として好ましくは H_2O 、 OCN 、 NH_3 、ホスフィンまたは CO であるが、中でも H_2O であることが最も好ましい。

L^a が複数存在する場合には、複数の L^a は互いに同一であっても異なってもよい。

【0034】

一般式 (I) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (Ib) で表される金属錯体もまた好ましい。

一般式 (Ib)



X^b ; ハロゲンイオンまたは擬ハロゲンイオン

L^b ; 鎖式または環式の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた化合物。

n'' ; 1、2、または3

m'' ; -4から+1までの整数

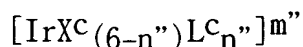
X^b は一般式 (I) の X と同義であり、好ましい範囲も同じである。 X^b は互いに同一であっても異なってもよい。 L^b は鎖式または環式の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた化合物であり、Ir錯体の配位子となる化合物を表す。但し、シアン化物イオンやカルボニルに相当する無機化合物は含まない。 L^b としてより好ましくは複素環化合物であり、さらに好ましくは5員環または6員環の複素環化合物を配位子とする場合であり、5員環化合物の場合は少なくとも1つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を環骨格の中に含有する化合物であることがさらに好ましく、6員環化合物の場合は少なくとも1つの窒素原子を環骨格中に含有することが好ましい。 L^b としてさらに好ましくは環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持つ化合物であり、置換基として好ましくは、*n*-プロピル基より

小さな体積を持つ置換基である。置換基として具体的に好ましくは、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ヒドラジノ基、アジド基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドロキシアミノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、および、ヨード基である。 L^b が複数存在する場合には、複数の L^b は互いに同一であっても異なってもよい。 n'' としては1、2または3であることが好ましいが、より好ましくは1または2であり、最も好ましくは1である。

【0035】

一般式 (Ib) の金属錯体の中でも、下記一般式 (Ic) で表される金属錯体が最も好ましい。

一般式 (Ic)



X^C ; ハロゲンイオンまたは擬ハロゲンイオン

L^C ; 5員環または6員環の複素環化合物であり、環骨格中に少なくとも2つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を含有し、環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持つ化合物。

n'' ; 1、2、または3

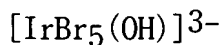
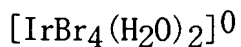
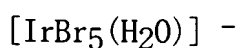
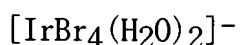
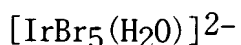
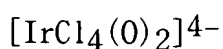
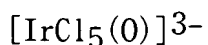
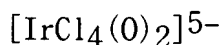
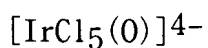
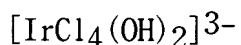
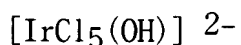
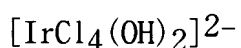
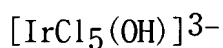
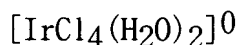
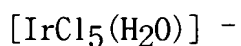
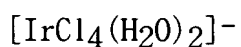
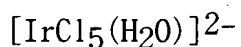
m'' ; -4から+1までの整数 (好ましくは-2から0の整数)

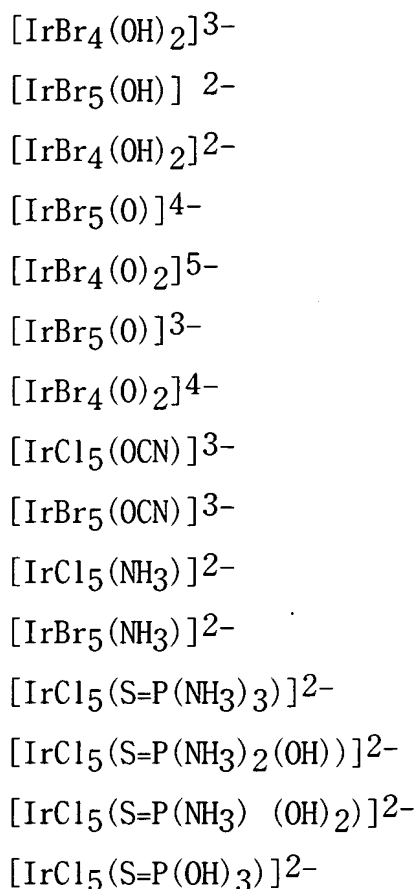
X^C は一般式 (I) ののXと同義であり、好ましい範囲も同じである。複数の X^C は互いに同一であっても異なってもよい。 L^C として好ましくはチアジアゾールを骨格とする化合物であり、化合物中の炭素原子には水素以外の置換基が結合することが好ましい。置換基として好ましくはハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシル基、メトキシカルボキシル基、アシル基、アセチル基、クロロホルミル基、メルカプト基、メチルチオ基、チオホルミル基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、メチルアミノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒド

ロキシイミノ基、カルバモイル基、ニトロソ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基またはアジド基であり、より好ましくは、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、クロロホルミル基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソシアナト基、ヒドロキシイミノ基、ニトロソ基、ニトロ基、または、アジド基である。中でも塩素、臭素、クロロホルミル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、イソシアナト基が特に好ましい。Lcが複数存在する場合にはLcが互いに同一であっても異なってもよい。n”として好ましくは1または2であり、m”として好ましくは-2または-1である。

【0036】

以下に一般式(Ia)で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

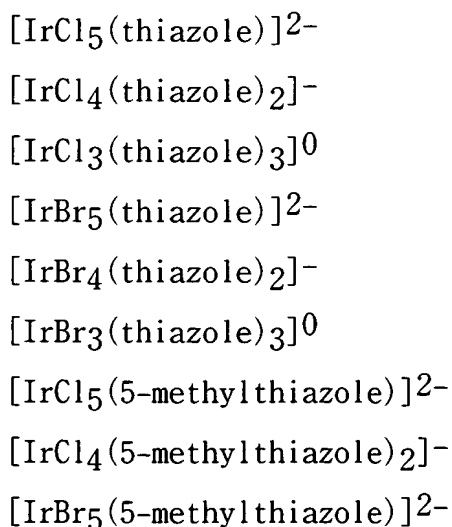


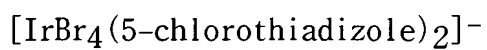
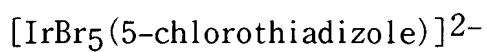
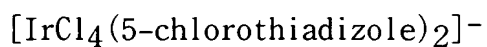
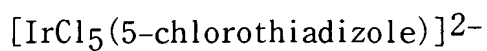
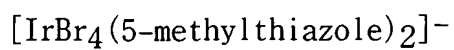


上記例示の金属錯体は、 10^{-5} 秒以上 10^{-3} 秒未満の平均電子徐放時間を有する。

【 0 0 3 7 】

以下に一般式 (I c) で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

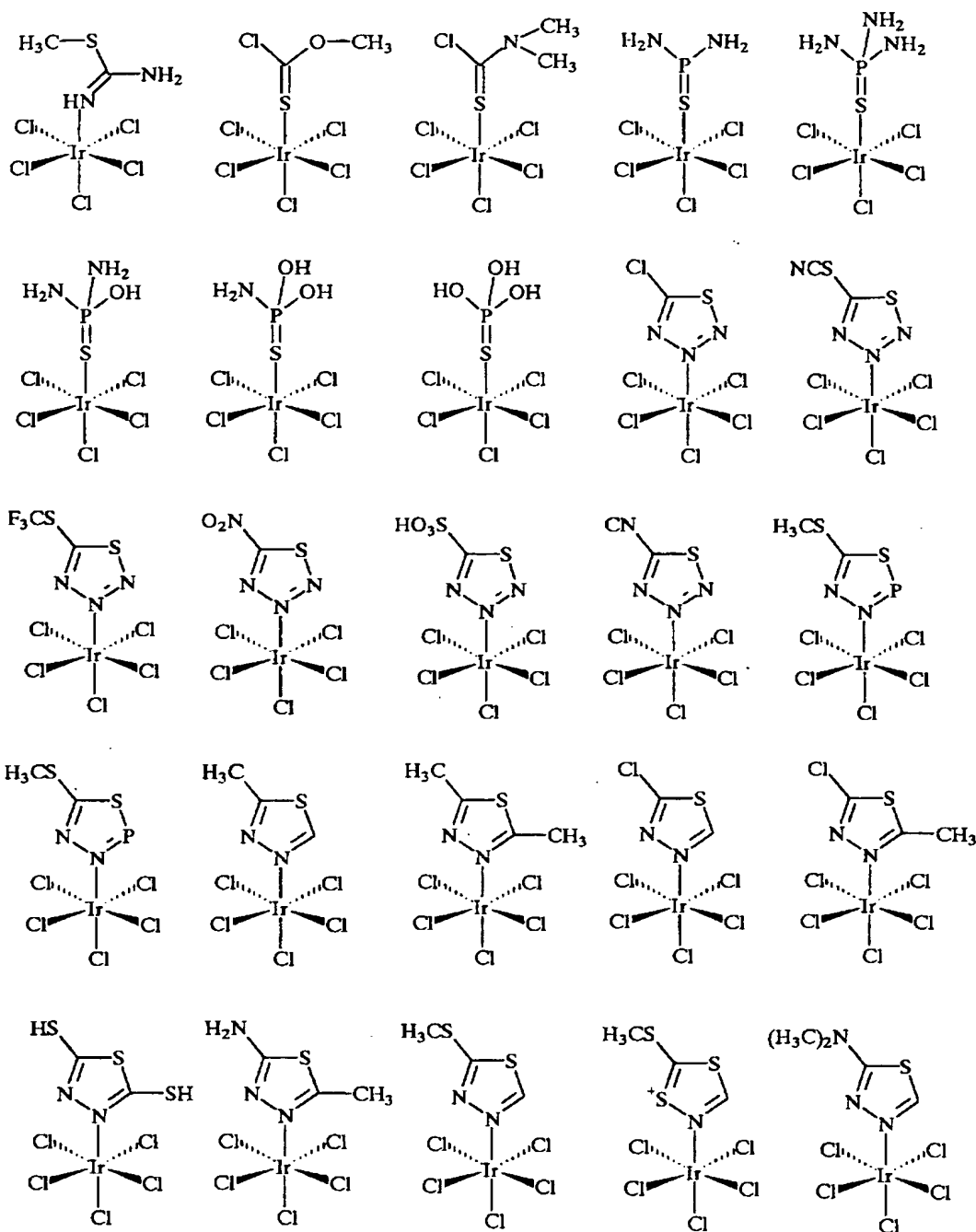


**【 0 0 3 8 】**

一般式 (I c) で表される金属錯体の好ましい具体例としてはさらに下記の化合物も好ましい具体例である。

【 0 0 3 9 】

【化 1】



【0040】

これらの具体例の中でも特に、 $[\text{IrCl}_5(\text{S-methylthiourea})]^{2-}$ $[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$ あるいは $[\text{IrCl}_5(5\text{-chlorothiadiazole})]^{2-}$ が好ましい。

上記一般式 (I c) の金属錯体の具体例は、 10^{-3} 秒以上3秒未満の平均電子

徐放時間を有する。

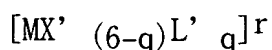
【 0 0 4 1 】

これら具体例を挙げた照度変換ドーパントばかりではなく、硬調化ドーパントや高感化ドーパントも電子徐放時間で議論出来る。硬調化ドーパントは露光によって発生した光電子をドーパントサイトで捕獲し、再放出しないまたは光電子捕獲後極めて長時間(数時間から数年)経過した後放出することで硬調化作用が生じる。一方、ヘキサシアノ鉄であるような高感化ドーパントでは、Bulgarian Chem. Commun., 20 (1993) 350-368、Radiat. Eff. Defects Solids 135 (1995) 101-104、J. Phys.: CondensMatter, 9 (1997) 3227-3240等示されている様にハロゲン化銀粒子内にクーロン場による浅い電子トラップを導入することになり、ドーパントサイトは極めて早い徐放時間を持つことで光電子の捕獲-放出を繰り返し、格子間銀イオンが供給されるまでの時間または格子間銀イオンまでの移動するまでの時間見かけ上失活せずに伝導帯に光電子が滞在出来ることで高感化を生じる。本発明における一般式 (II) および一般式 (III) はそれぞれ硬調化ドーパントおよび高感化ドーパントに相当し、以下にそれらの好ましい化合物を説明する。

【 0 0 4 2 】

本発明で好ましく用いられる下記一般式 (II) で表される金属錯体について説明する。

一般式 (II)



M ; Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu

X' ; ハロゲンイオン

L' ; 任意の無機化合物または有機化合物

q ; 0~6までの整数 (但し、Irの場合は0、好ましくは0から2の整数)

r ; -5から+4までの整数 (好ましくは-4から-1の整数)

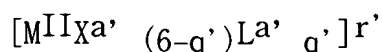
X' はフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオンであるが、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが好ましい。X' は同一であっても異なってもよい。L' は無機化合物であっても有機化合

物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物であることが好ましい。L' として好ましくはH₂O、NO、NSまたは5員環または6員環の複素環化合物である。L' が複数存在する場合、L' は互いに同一であっても異なってもよい。

【0043】

一般式 (II) の金属錯体の中でも、下記一般式 (II a) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (II a)



M^{II}; Re, Ru, Os, Rh

Xa'; ハロゲンイオン

La'; H₂O、NO、NSまたは5員環または6員環の複素環化合物

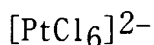
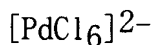
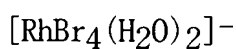
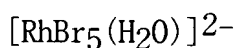
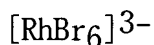
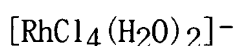
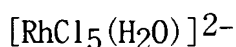
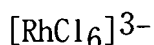
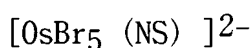
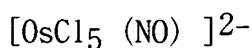
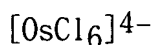
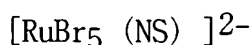
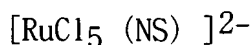
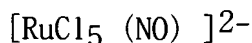
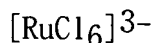
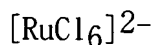
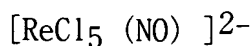
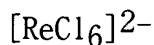
q'; 0、1、2または3 (好ましくは0から2の整数)

r'; -4から+1までの整数 (好ましくは-4から-1の整数)

Xa' は一般式 (II) のX' と同義であり、好ましい範囲も同じである。Xa' は同一であっても異なってもよい。La' として好ましくはM^{II}がRuの時、NO、NS、H₂Oまたは5員環または6員環の複素環化合物であり、Osの時、NOまたはNS、Rhの時はH₂Oである。M^{II}がRuの時に好ましい複素環化合物の中でもイミダゾール、ピリジンまたはピラジンであることが好ましく、これらの環骨格には任意の置換基が結合していることが好ましく、置換基としてはハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボキシ基、アシル基、アセチル基、クロロホルミル基、メルカプト基、メチルチオ基、チオホルミル基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、メチルアミノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、カルバモイル基、ニトロソ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基またはアジド基が好ましい。La' が複数存在する場合、La' は互いに同一であっても異なってもよい。

【0044】

以下に一般式 (II) で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

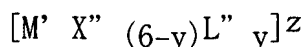


これらの中でも、特に $[\text{OsCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ あるいは $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ が好ましい。

【0045】

一般式 (III) の金属錯体の中でも、下記一般式 (III a) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (III a)



M' ; Mg, Ca, Ti, Zr, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, Zn,

X'' ; ハロゲンイオンまたはシアン化物イオン (但し、Ruの場合はシアン化物イオン)

L' ; 任意の無機化合物または有機化合物

y ; 0~6までの整数

z ; -5から+4までの整数 (好ましくは-4から0の整数)

一般式 (III a) として具体的に好ましくは $[\text{MgCl}_6]^{4-}$ 、 $[\text{Mg}(\text{imidazole})_6]^{4-}$ 、 $[\text{CaCl}_6]^{4-}$ 、 $[\text{TiCl}_4(\text{imidazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{ZrCl}_4(\text{imidazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{SCN})]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{OCN})]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{dimethylsulfoxyside})]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyradine})]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4' \text{-bipyridine})]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyradine})]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_5(4,4' \text{-bipyridine})]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{CoCl}_2(\text{imidazole})_2]^0$ 、 $[\text{CoCl}_2(2\text{-methylimidazole})_2]^0$ 、 $[\text{Co}(\text{imidazole})_6]^{4-}$ 、 $[\text{NiCl}_2(\text{pyridine})_2]^{3-}$ 、 $[\text{CuCl}_2(\text{pyridine})_2]^{3-}$ および $[\text{Zn}(\text{imidazole})_6]^{4-}$ である。

【 0 0 4 6 】

以上に挙げた金属錯体が陰イオンの場合には、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒 (例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等) との混合溶媒に溶かして使うことができる。一般式 (I) で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。一般式 (II) で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-11} モルから 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、 1×10^{-9} モルから 1×10^{-7} モル添加することが最も好ましい。一般式 (III) で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明において上記の金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロ

ゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【 0 0 4 8 】

これらの金属錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平 4 - 2 0 8 9 3 6 号、特開平 2 - 1 2 5 2 4 5 号、特開平 3 - 1 8 8 4 3 7 号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第 5, 2 5 2, 4 5 1 号および同第 5, 2 5 6, 5 3 0 号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を 1 つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。

【 0 0 4 9 】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。粒子形状は特に制限はないが、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、14 面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8 面体の結晶粒子、主表面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなるアスペクト比 3 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。

【 0 0 5 0 】

塩化銀含有率は 9 0 モル % 以上である必要があり、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は 9 3 モル % 以上が好ましく、9 5 モル % 以上が更に好ましい。臭化銀含有率は硬調で潜像安定性に優れることから 0. 1 ~ 7 モル % であることが好ましく、0. 5 ~ 5 モル % であることが更に好ましい。沃化銀含有率は高照度露光で高感度かつ硬調であることから 0. 0 2 ~ 1 モル % であることが好ましく、0. 0 5 ~ 0. 5 0 モル % が更に好ましく、0. 0 7 ~ 0. 4 0 モル % が最も好ましい。本発明の特定のハロゲン化銀粒子は、沃臭塩化銀粒子が好ましく、上

記のハロゲン組成の沃臭塩化銀粒子が更に好ましい。

【0051】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および／または沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

【0052】

本発明のハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【0053】

本発明のハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0054】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0055】

高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体

積の 7 0 % から 9 5 % の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の 9 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明のハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第 5, 3 8 9, 5 0 8 号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【 0 0 5 7 】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行うほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の 5 0 % より外側が好ましく、より好ましくは 7 0 % より外側から、最も好ましくは 8 5 % より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の 9 8 % より内側で、最も好ましくは 9 6 % より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の 5 0 % より外側が好ましく、より好ましくは 7 0 % より外側から行うのがよい。

【 0 0 5 8 】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング / T O F - S I M S (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法

により、例えばPhi Evans社製TRIFTH型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

【0059】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の球相当径の変動係数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0060】

本発明を、イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも一層ずつ有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に適用する場合、イエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、 $0.6\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。球相当径0.6

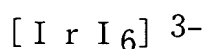
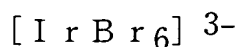
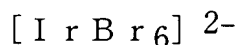
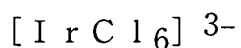
μm の粒子は辺長約 $0.48\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.5\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.40\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.4\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.32\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.24\mu\text{m}$ の立方体粒子に相当する。本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の 50% 以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、 80% 以上であることが好ましく、 90% 以上であることが更に好ましい。

【0061】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、一般式（I）で表されるイリジウム錯体以外にも、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるイリジウム錯体を更に含有することができる。この場合、6配位錯体中にCl、BrまたはIが混在していてもよい。Cl、BrまたはIをリガンドとして有するイリジウム錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0062】

以下に、6個全てのリガンドがCl、BrまたはIからなるイリジウム錯体の具体例を挙げるが、これらに限定されない。



【0063】

本発明においては、以上に述べた金属錯体以外にも他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーブすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子と

して用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いる場合には、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および／または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフエン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0064】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、以上に述べた金属錯体とこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。

【0065】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、乳剤を高感度化でき、レー

ザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を小さくすることができるからである。金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金（I）錯体及び有機配位子を有する金（I）化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金（I）錯体としては、例えばジチオシアン酸金（I）カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金（I）3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0066】

有機配位子（有機化合物）を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えばビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウム　ビス（1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金（I）化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。

【0067】

また、米国特許第3、503、749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times$

$10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0068】

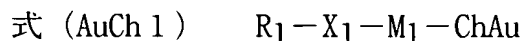
また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー (Reserch Disclosure, 37154)、ソリッド ステート イオニクス (Solid State Ionics) 第79巻、60～66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Reserch Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径50nm以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10nm以下がより好ましく、平均粒径3nm以下が更に好ましい。この粒径はTEM写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、 Au_2S_1 でもよく、 $\text{Au}_2\text{S}_1 \sim \text{Au}_2\text{S}_2$ の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $\text{Au}_2\text{S}_{1.1} \sim \text{Au}_2\text{S}_{1.8}$ が更に好ましい。このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれICPやヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イオウイオン (硫化水素やその塩を含む) が硫化金コロイド中に存在すると硫化金粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0069】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 AuCh^- を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu(I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。 AuCh^- を放出可能な分子とは、例えば、 AuCh-L で表される金化合物が挙げられる。ここで、LはAuChと結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、Ch-Lとともに更にもう一つ以上の配位子が配位してもよい。また、 AuCh-L で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中

で反応させるとChがSの場合AgAuSを、ChがSeの場合AgAuSeを、ChがTeの場合AgAuTeを生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、Lがアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記に示す、式 (AuCh 1)、式 (AuCh 2)、式 (AuCh 3) で表される化合物が挙げられる。

【0 0 7 0】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、M₁は置換または無置換のメチレン基を表し、X₁は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR₂を表し、R₁は、X₁と結合して分子を構成する原子団（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、R₂は、水素原子及び置換基（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表す。R₁とM₁は互いに結合して環を形成してもよい。

式 (AuCh 1) で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、X₁は酸素原子、硫黄原子が好ましく、R₁はアルキル基、アリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩（ α 金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等）、セレノ糖のAu(I)塩（金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等）、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。

【0 0 7 1】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、R₃及びW₂は、置換基（例えば、水素原子、ハロゲン原子、及び、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、W₁はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。R₃とW₁、R₃とW₂、W₁とW₂は互いに結合して環を形成してもよい。

式 (AuCh 2) で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、R₃は、水素原子及びアルキル基が好ましく、W₁及びW₂はハ

メットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CHSAu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCO})_2\text{C}=\text{CHSAu}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_3\text{OCO})\text{C}=\text{CHSAu}$ などが挙げられる。

【0072】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Eは置換もしくは無置換のエチレン基を表し、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。

式 (AuCh_3) で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、Eはハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【0073】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0074】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭 62-215272 号公報の第 39 頁～第 72 頁に記載のものが好ましく用いられる。更に EP 0447647 号に記載された 5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0075】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平 11-109576 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 11-32709

4 号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S 1）で表されるもので、段落番号 0 0 3 6 ~ 0 0 7 1 は本願の明細書に取り込むことができる。）
、特開平 1 1 - 1 4 3 0 1 1 号公報に記載のスルホ置換のカテコールやハイドロキノン類（例えば、4, 5 - ジヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸、2, 5 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ベンゼンジスルホン酸、3, 4 - ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3 - ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5 - ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5 - トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の第 4 欄の第 5 6 行 ~ 第 1 1 欄の第 2 2 行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平 1 1 - 1 0 2 0 4 5 号公報の一般式（I） ~ （III）で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【 0 0 7 6 】

また、本発明のハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1964 年) に記載されているものを挙げるることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 2 2 頁右上欄 ~ 第 3 8 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3 - 1 2 3 3 4 0 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【 0 0 7 7 】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀

1モル当り、 0.5×10^{-6} モル～ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル～ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0078】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に「感光材料」という場合がある）は、支持体上に、イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、シアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とをそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層のうち少なくとも一層が、本発明のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とする。本発明において、前記イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0079】

本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

【0080】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸（NDCA）とエチレングリコール（EG）とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少な

くとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0081】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.15$ がさらに好ましい。

【0082】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7 \sim 1.1 \text{ g/ml}$ であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-65024号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

【0083】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍

光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラズリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005 \sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量%である。

【0084】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0085】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を $0.35 \sim 0.8$ の範囲に設定するのが好ましい。

【0086】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の 680 nm に於ける光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に $2 \sim 4$ 価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを 12 質量%以上（より好ましくは 14 質量%以上）含有させるのが好ましい。

【0087】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP033

7 4 9 0 A 2 号明細書の第 2 7 ～ 7 6 頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許 E P 0 8 1 9 9 7 7 号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平 5 - 1 2 7 3 2 4 号公報、同 5 - 1 2 7 3 2 5 号公報、同 5 - 2 1 6 1 8 5 号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

【 0 0 8 8 】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては 4 0 0 n m ～ 7 0 0 n m の可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が 0 . 2 以上 3 . 0 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 0 . 5 以上 2 . 5 以下、特に 0 . 8 以上 2 . 0 以下が好ましい。

【 0 0 8 9 】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平 2 - 2 8 2 2 4 4 号公報の 3 頁右上欄から 8 頁に記載された染料や、特開平 3 - 7 9 3 1 号公報の 3 頁右上欄から 1 1 頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平 1 - 2 3 9 5 4 4 号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、

例えば、少なくとも pH 6 以下では実質的に水不溶性であるが、少なくとも pH 8 以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平 2 - 3 0 8 2 4 4 号公報の第 4 ~ 1 3 頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平 2 - 8 4 6 3 7 号公報の第 1 8 ~ 2 6 頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第 2, 6 8 8, 6 0 1 号明細書、同 3, 4 5 9, 5 6 3 号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0090】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも 1 層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0091】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

イエローカップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該イエローカップラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B l i x 退色の低減の観点からは、シアンカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカップラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、

マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号公報、同9-114035号公報、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0092】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号公報、同4-359249号公報、同4-313753号公報、同4-270344号公報、同5-66527号公報、同4-34548号公報、同4-145433号公報、同2-854号公報、同1-158431号公報、同2-90145号公報、同3-194539号公報、同2-93641号公報、欧州特許公開第0520457A2号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0093】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表1に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0094】

【表1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄40行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0095】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 9 1 頁右上欄 4 行目～1 2 1 頁左上欄 6 行目、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報の第 3 頁右上欄 1 4 行目～1 8 頁左上欄末行目と第 3 0 頁右上欄 6 行目～3 5 頁右下欄 1 1 行目や E P 0 3 5 5, 6 6 0 A 2 号明細書の第 4 頁 1 5 行目～2 7 行目、5 頁 3 0 行目～2 8 頁末行目、4 5 頁 2 9 行目～3 1 行目、4 7 頁 2 3 行目～6 3 頁 5 0 行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明は国際公開 W O 9 8 / 3 3 7 6 0 号の一般式 (II) 及び (III)、特開平 1 0 - 2 2 1 8 2 5 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【 0 0 9 6 】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（単に、「シアンカプラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平 5 - 3 1 3 3 2 4 号公報の一般式 (I) 又は (II) で表されるカプラー及び特開平 6 - 3 4 7 9 6 0 号公報の一般式 (I) で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平 1 0 - 3 3 3 2 9 7 号公報に記載の一般式 (A D F) で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許 E P 0 4 8 8 2 4 8 号明細書及び E P 0 4 9 1 1 9 7 A 1 号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第 5, 8 8 8, 7 1 6 号に記載の 2, 5 - ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第 4, 8 7 3, 1 8 3 号明細書、同第 4, 9 1 6, 0 5 1 号明細書に記載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平 8 - 1 7 1 1 8 5 号公報、同 8 - 3 1 1 3 6 0 号公報、同 8 - 3 3 9 0 6 0 号公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【 0 0 9 7 】

また、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許 E P 0 3 3 3 1 8 5 A 2 号明細書に記載の 3 - ヒドロ

キシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー（4 2）の 4 当量カプラーに塩素離脱基をもたせて 2 当量化したものや、カプラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭 6 4 - 3 2 2 6 0 号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー例 3、8、3 4 が特に好ましい）、欧州特許 E P 0 4 5 6 2 2 6 A 1 号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許 E P 0 4 8 4 9 0 9 号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0 0 9 8】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平 1 1 - 2 8 2 1 3 8 号公報に記載の一般式（I）で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号 0 0 1 2 ~ 0 0 5 9 の記載は例示シアンカプラー（1）~（4 7）を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0 0 9 9】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような 5 - ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭 6 1 - 6 5 2 4 5 号公報に記載されたような 2 級又は 3 級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の 2、3 又は 6 位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 6 5 2 4 6 号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 1 4 7 2 5 4 号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第 2 2 6, 8 4 9 A 号明細書や同第 2 9 4, 7 8 5 A 号明細書に記載されたような 6 位にアルコキシ基やアリアルオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平 8 - 1 2 2 9 8 4 号公報に記載の一般式（M - I）で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号 0 0 0 9 ~ 0 0 2 6 はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第 8 5 4 3 8 4 号明細書、同第 8 8 4

640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0100】

また、イエロー色素形成カプラー(単に、「イエローカプラー」という場合がある)としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870A1号明細書、同第953871A1号明細書、同第953872A1号明細書、同第953873A1号明細書、同第953874A1号明細書、同第953875A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イル若しくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0101】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で(又は不存在下で)ローダブルラテックスポリマー(例えば米国特許第4,203,716号明細書)に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0102】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカップラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0103】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【0104】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も

好ましくは 5 mg/m^2 以下である。

【0105】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭 63-271247 号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜 pH は 4.0～7.0 が好ましく、より好ましくは 4.0～6.5 である。

【0106】

本発明における写真構成層構成層中の総塗設ゼラチン量は 3 g/m^2 以上 6 g/m^2 以下であることが好ましく、 3 g/m^2 以上 5 g/m^2 以下であることが更に好ましい。また、超迅速処理した場合でも、現像進行性、及び定着漂白性、残色を満足するために、写真構成層全体の膜厚が $3 \mu\text{m}$ ～ $7.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $3 \mu\text{m}$ ～ $6.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜剥離前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることを両立するために、膨潤膜厚が $8 \mu\text{m}$ ～ $19 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $9 \mu\text{m}$ ～ $18 \mu\text{m}$ であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、 35°C の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。本発明における塗布銀量は、 0.2 g/m^2 ～ 0.5 g/m^2 であることが好ましく、 0.2 g/m^2 ～ 0.45 g/m^2 であることが更に好ましく、 0.2 g/m^2 ～ 0.40 g/m^2 であることが最も好ましい。

【0107】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平 5-333492 号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。

。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0108】

本発明の感光材料は、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0109】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0110】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形

光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0111】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400 dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【0112】

本発明をハロゲン化銀カラー写真感光材料に適用する場合、発光波長420nm～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像様露光することが好ましい。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。レーザー光源として具体的には、波長430～450nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【0113】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像シ

システムと組み合わせること好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号公報並びに特開平10-202950号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトリソシステム、及び特願平10-159187号公報に記載の画像記録装置を含むフォトリソシステムが挙げられる。

【0114】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

【0115】

本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号明細書に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。本発明においては、欧州特許EP0789270A1明細書や同EP0789480A1号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0116】

本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0117】

本発明は迅速処理適性を有する感光材料として適用される。発色現像時間は28秒以下、好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定

化時間は、好ましくは 6 0 秒以下、更に好ましくは 4 0 秒以下 6 秒以上である。なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0 1 1 8】

本発明の感光材料を露光後、現像する方法としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し、現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬又はその前駆体としては、例えば、特開平 8 - 2 3 4 3 8 8 号公報、同 9 - 1 5 2 6 8 6 号公報、同 9 - 1 5 2 6 9 3 号公報、同 9 - 2 1 1 8 1 4 号公報、同 9 - 1 6 0 1 9 3 号公報に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0 1 1 9】

また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平 8 - 2 9 7 3 5 4 号公報、同 9 - 1 5 2 6 9 5 号公報に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。前記アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗又は安定化処理といった簡易な方法を

行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0120】

本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗及び安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー I t e m 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号公報に記載されたものを用いることができる。

【0121】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0122】

実施例1

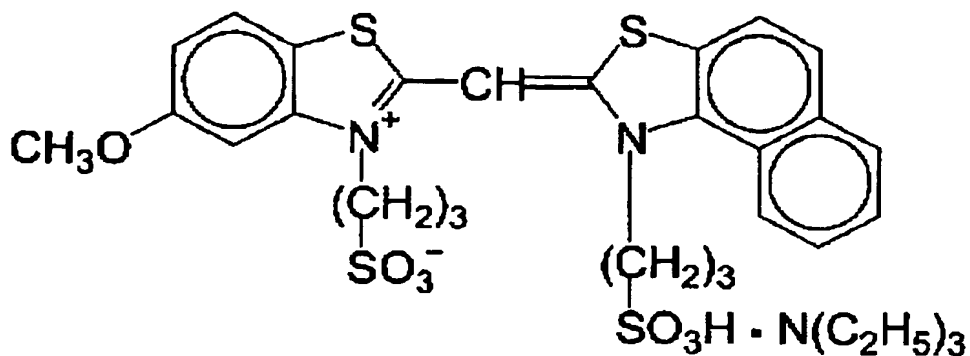
（乳剤B-Hの調製）

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.55\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%）および $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.3モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素Aおよび増感色素Bを添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤B-Hとした。

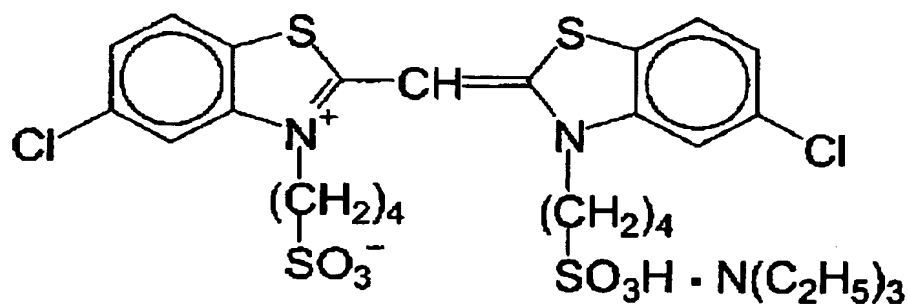
【0123】

【化2】

(増感色素A)



(増感色素B)



【0124】

(乳剤B-Lの調製)

乳剤B-Hとは、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度のみを変えて、球相当径0.45 μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。得られた乳剤を、乳剤B-Lとした。

【0125】

(乳剤G-1の調製)

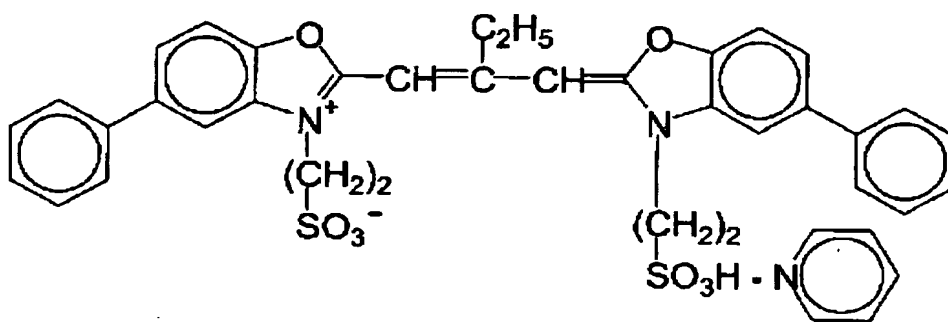
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径0.40 μm、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製

した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり4モル%）を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に増感色素D、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-1とした。

【0126】

【化3】

（増感色素D）



【0127】

（乳剤G-2の調製）

硝酸銀の添加が90%の時点から100%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(H_2O)]$ を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 4×10^{-6} モルになる量を添加したこと除き乳剤G-1と同様に乳剤G-2を調製した。

【0128】

（乳剤G-3の調製）

硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(5\text{-methylthiazole})]$ を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 1×10^{-6} モルになる量を添加したこと除き乳剤G-1と同様に乳剤G-3を調製した。

【 0 1 2 9 】

(乳剤 G - 4 の調製)

硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(S\text{-methylthiourea})]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 8×10^{-7} モルになる量を添加したこと除き乳剤 G - 1 と同様に乳剤 G - 4 を調製した。

【 0 1 3 0 】

(乳剤 G - 5 の調製)

硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(5\text{-methylthiazole})]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 6×10^{-7} モルになる量を添加し、硝酸銀の添加が 9 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(H_2O)]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 4×10^{-6} モルになる量を添加したこと除き乳剤 G - 1 と同様に乳剤 G - 5 を調製した。

【 0 1 3 1 】

(乳剤 G - 6 の調製)

硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(S\text{-methylthiourea})]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 2×10^{-7} モルになる量を添加し、硝酸銀の添加が 9 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_5(H_2O)]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 4×10^{-6} モルになる量を添加したこと除き乳剤 G - 1 と同様に乳剤 G - 6 を調製した。

【 0 1 3 2 】

(乳剤 R - H の調製)

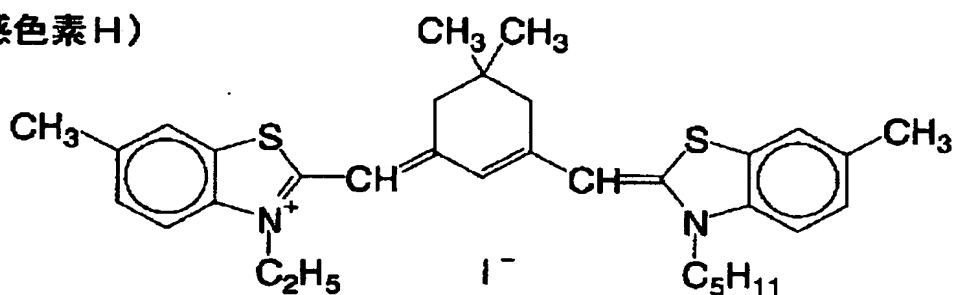
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.35 \mu m$ 、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4.3 モル%）を添加した。硝酸銀の添加が 8 3 % の時点から 8 8 % の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 9 0 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.15 モル%）を添加した。得られた乳剤

に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素 H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物 I および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-H とした。

【0133】

【化4】

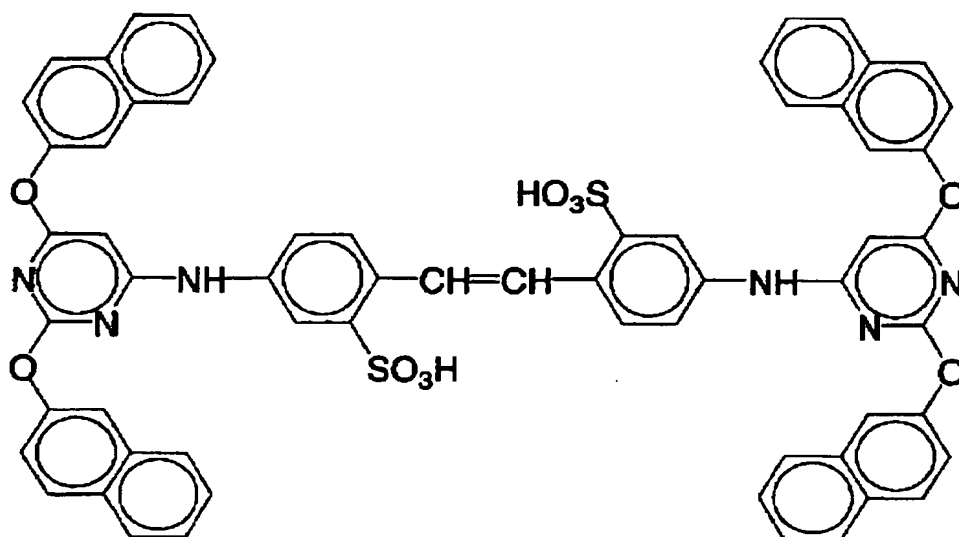
(増感色素 H)



【0134】

【化5】

(化合物 I)



【0135】

(乳剤 R-L の調製)

乳剤 R-H とは、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加速度のみを変えて、球相当径 $0.28\ \mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。得られた乳剤を、乳剤 R-L とした。

【0136】

乳剤 G-1 から G-6 の感度を調べるために、以下の試料を作製した。

【0137】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0138】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (Ex Y) 57 g、色像安定剤 (Cpd-1) 7 g、色像安定剤 (Cpd-2) 4 g、色像安定剤 (Cpd-3) 7 g、色像安定剤 (Cpd-8) 2 g を溶媒 (Solvent-1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。一方、前記乳化分散物 A と乳剤 B-H を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

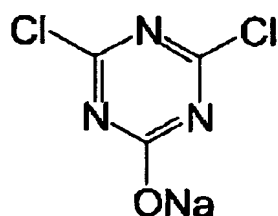
【0139】

第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に Ab-1、Ab-2、Ab-3、及び Ab-4 をそれぞれ全量が $15.0\ \text{mg}/\text{m}^2$ 、 $60.0\ \text{mg}/\text{m}^2$ 、 $5.0\ \text{mg}/\text{m}^2$ 及び $10.0\ \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した

【0140】

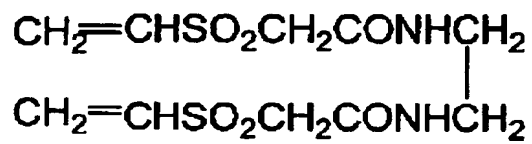
【化6】

(H-1) 硬膜剤

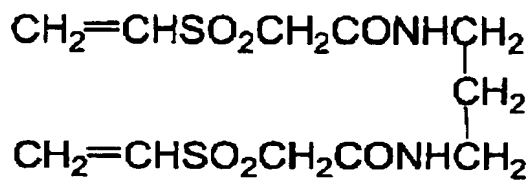


(ゼラチン当り 1.4 質量%使用)

(H-2) 硬膜剤



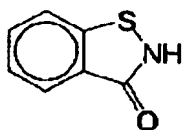
(H-3) 硬膜剤



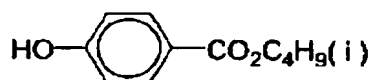
【0141】

【化7】

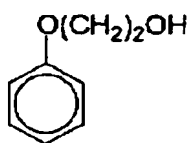
(Ab-1) 防腐剤



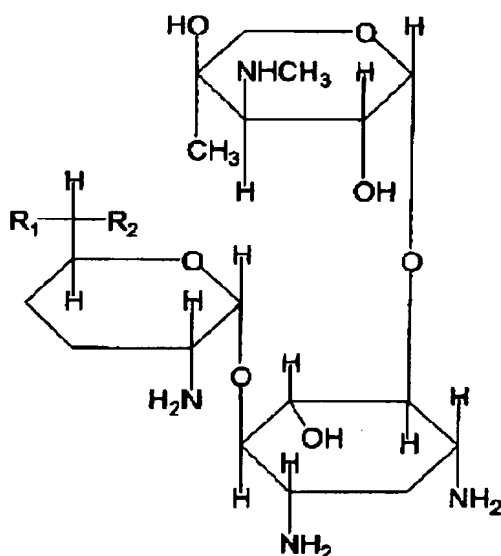
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

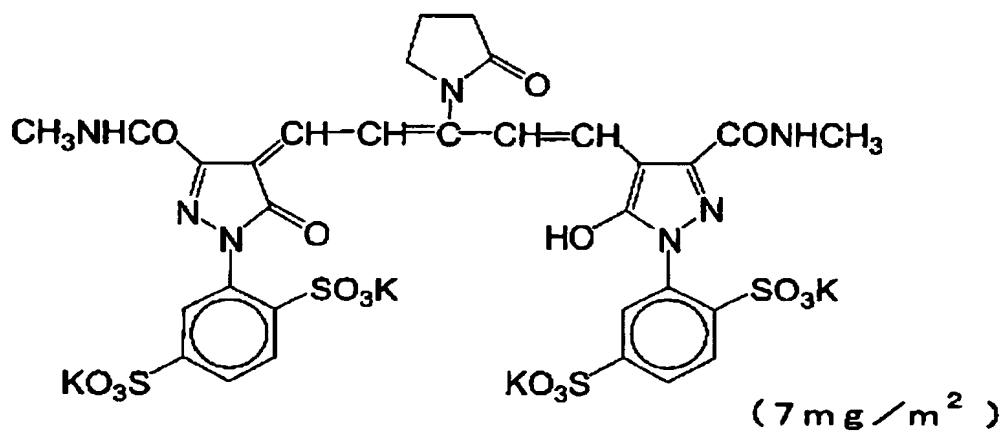
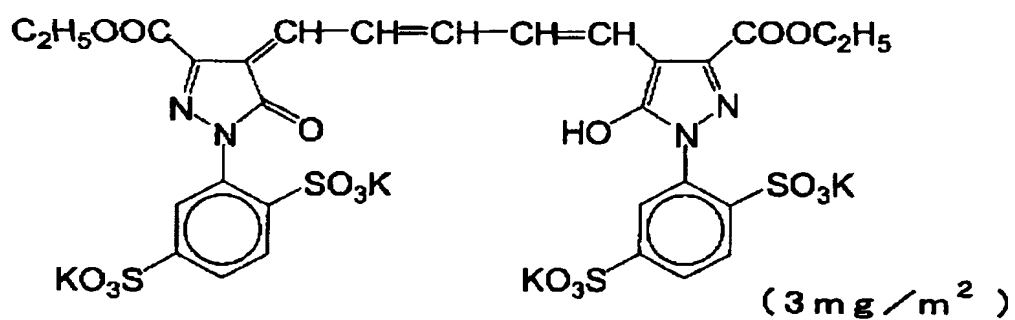
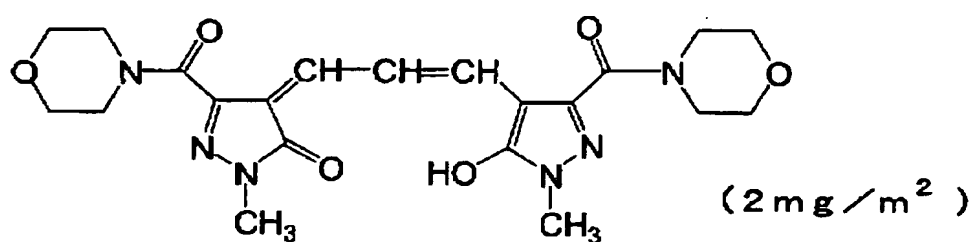
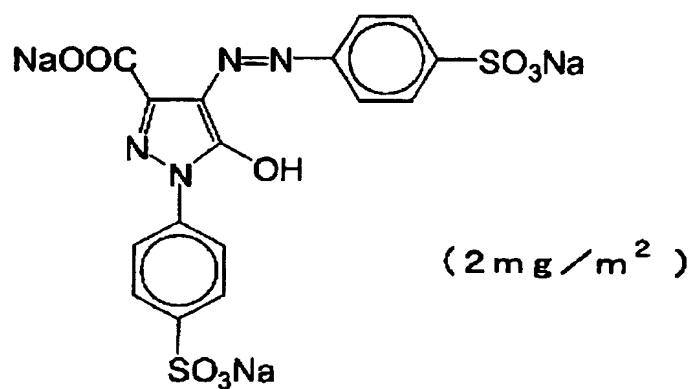
【0142】

また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層および第六層にも1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 および 0.6 mg/m^2 となるように添加した。赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス (質量比 1 : 1、平均分子量 20

0000～400000)を 0.05 g/m^2 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0143】

【化 8】



【 0 1 4 4 】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m^2) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率 16 質量%、 ZnO ; 含有率 4 質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率 0.03 質量%)、青味染料 (群青) を含む]

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤 B-H	0.09
乳剤 B-L	0.10
ゼラチン	1.00
イエローカプラー (Ex-Y)	0.46
色像安定剤 (Cpd-1)	0.06
色像安定剤 (Cpd-2)	0.03
色像安定剤 (Cpd-3)	0.06
色像安定剤 (Cpd-8)	0.02
溶媒 (Sol v-1)	0.17

【0145】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.50
混色防止剤 (Cpd-4)	0.05
色像安定剤 (Cpd-5)	0.01
色像安定剤 (Cpd-6)	0.06
色像安定剤 (Cpd-7)	0.01
溶媒 (Sol v-1)	0.03
溶媒 (Sol v-2)	0.11

【0146】

第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G - 1	0 . 1 2
ゼラチン	1 . 3 6
マゼンタカプラー (E x M)	0 . 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0 . 1 4
色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 4)	0 . 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0 . 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 1 1
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 2 2
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 2 0

【 0 1 4 7 】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0 . 3 6
混色防止層 (C p d - 4)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 4
溶媒 (S o l v - 1)	0 . 0 2
溶媒 (S o l v - 2)	0 . 0 8

【 0 1 4 8 】

第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - H	0 . 0 5
乳剤 R - L	0 . 0 5
ゼラチン	1 . 1 1
シアンカプラー (E x C - 2)	0 . 1 3

シアンカプラー (E x C - 3)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0 . 0 6
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 2
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 7
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 5
溶媒 (S o l v - 8)	0 . 0 5

【 0 1 4 9 】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 4 6
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 4 5
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 2 5

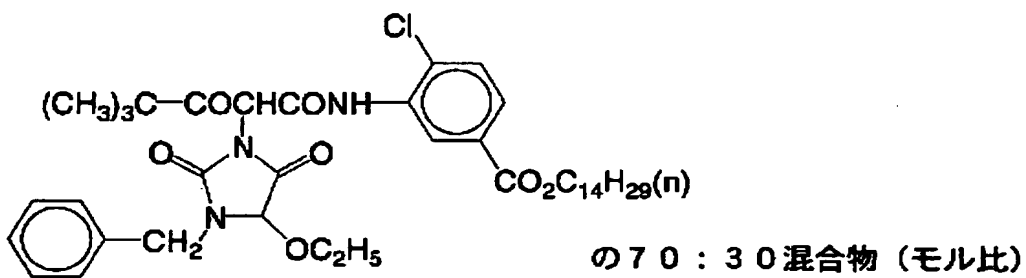
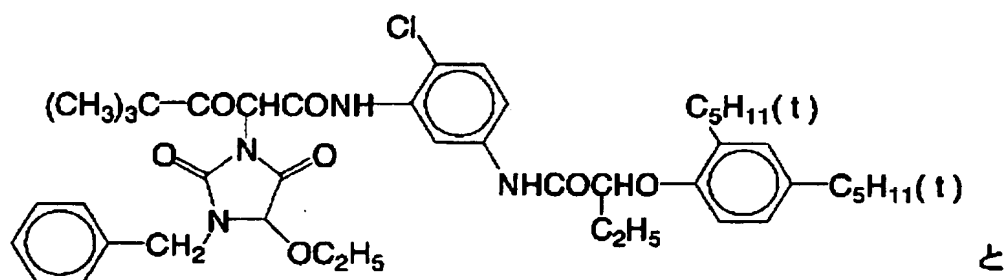
第七層 (保護層)

ゼラチン	1 . 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1

【 0 1 5 0 】

【化 9】

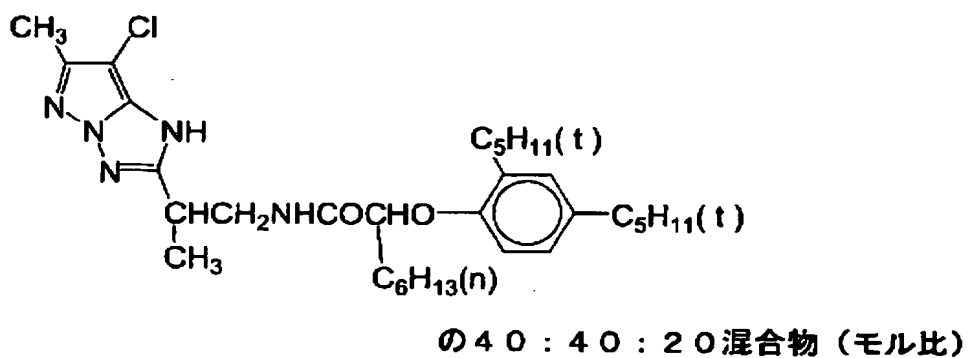
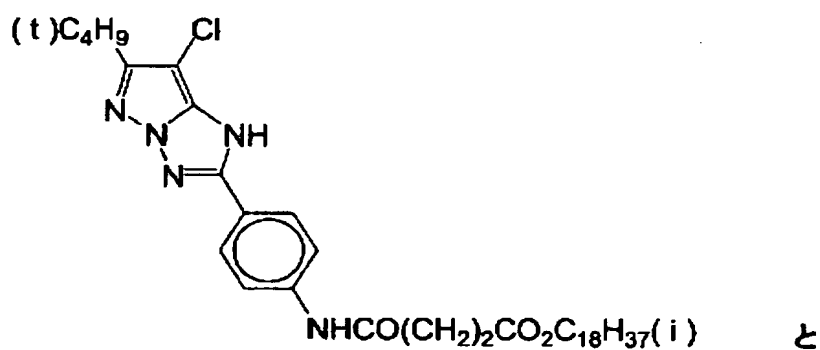
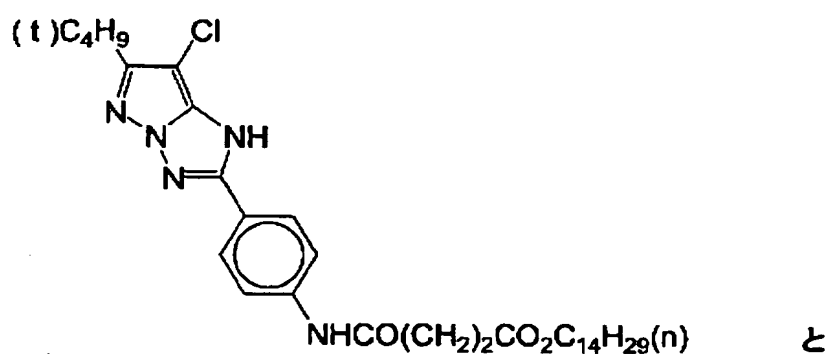
(E x Y-1) イエローカブラー



【 0 1 5 1 】

【化10】

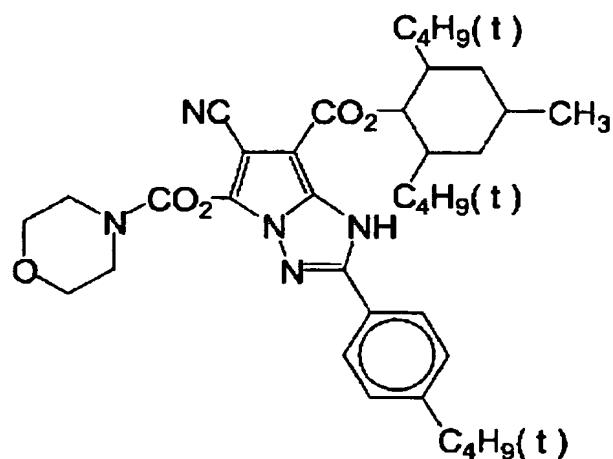
(E x M) マゼンタカラー



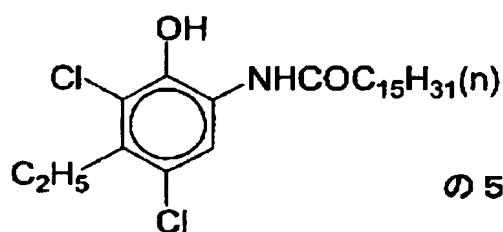
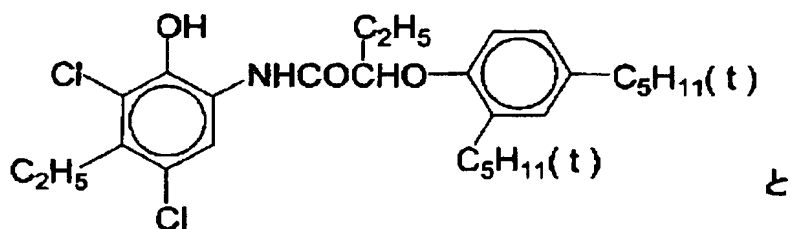
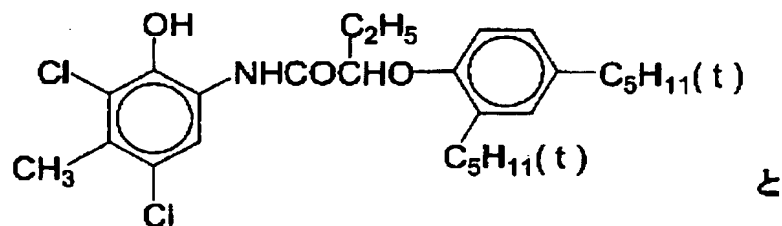
【0152】

【化 11】

(Ex C-2) シアンカプラー



(Ex C-3) シアンカプラー

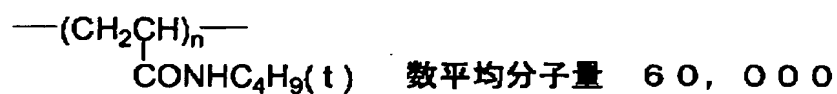


の 50 : 25 : 25 混合物 (モル比)

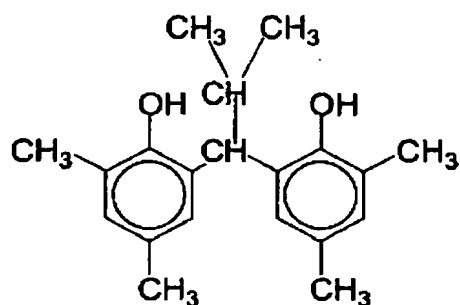
【0153】

【化 1 2】

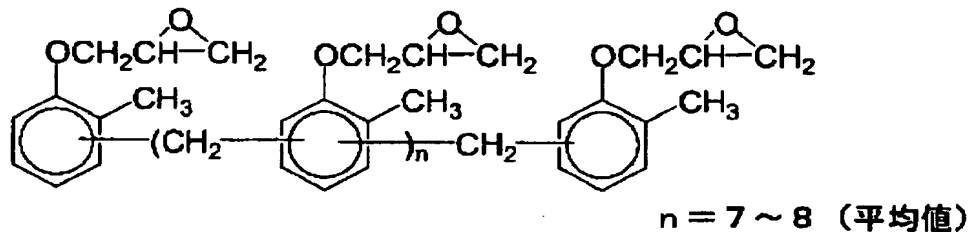
(C p d - 1) 色像安定剤



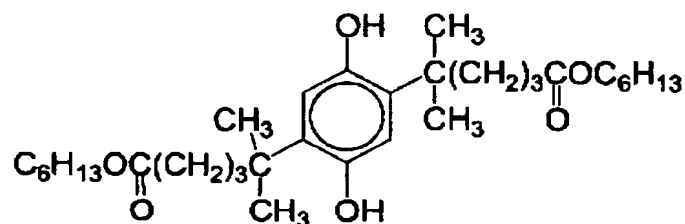
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤



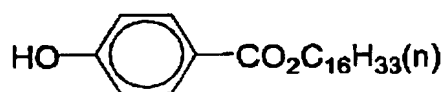
(C p d - 4) 混色防止剤



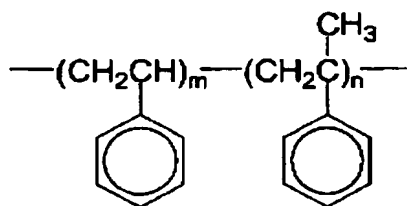
【0154】

【化 13】

(Cpd-5) 色像安定剤



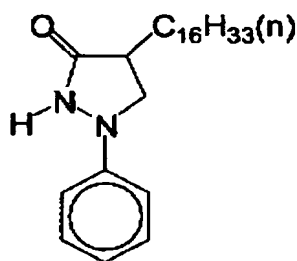
(Cpd-6) 色像安定剤



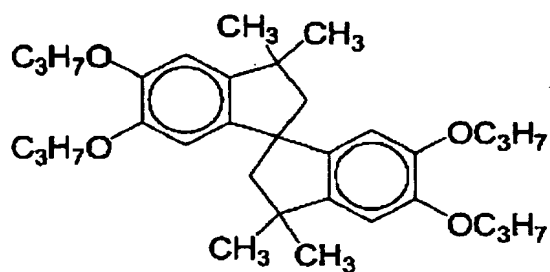
数平均分子量 600

m/n = 10/90

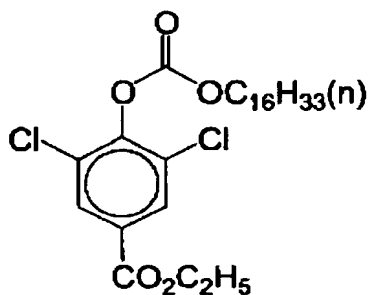
(Cpd-7) 色像安定剤



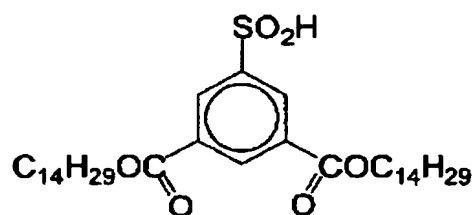
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



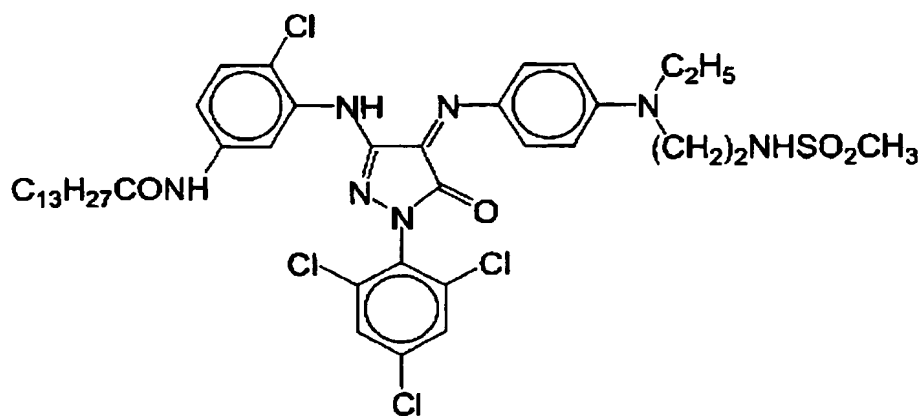
(Cpd-10) 色像安定剤



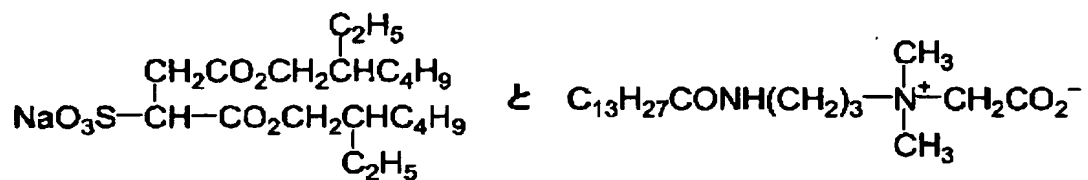
【0155】

【化 14】

(C p d - 11)



(C p d - 13) 界面活性剤

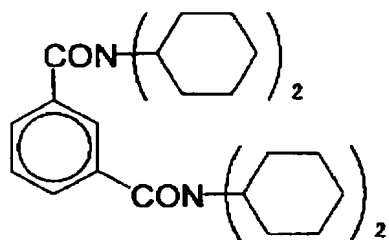


の 7 : 3 混合物 (モル比)

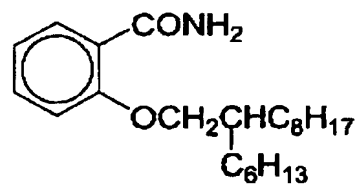
【0156】

【化 15】

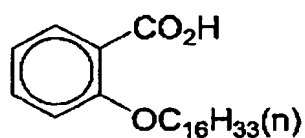
(C p d - 1 4)



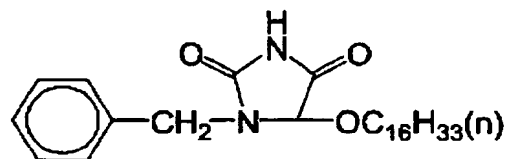
(C p d - 1 5)



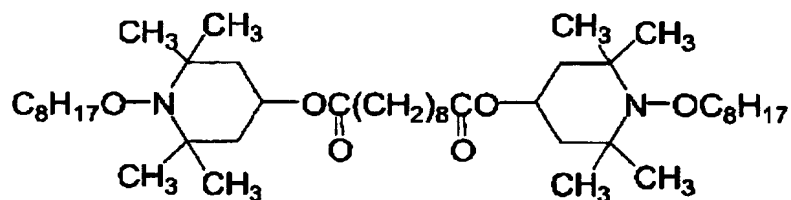
(C p d - 1 6)



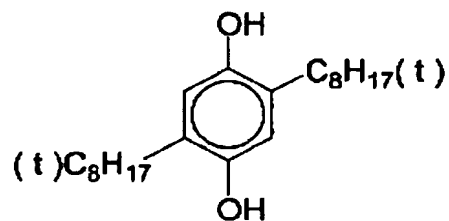
(C p d - 1 7)



(C p d - 1 8)



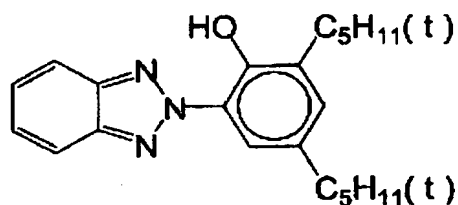
(C p d - 1 9) 混色防止剤



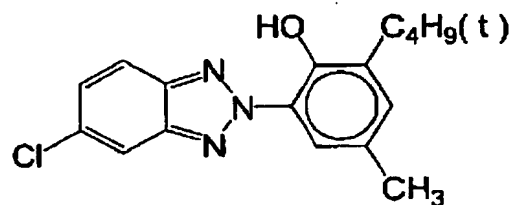
【0 1 5 7】

【化 16】

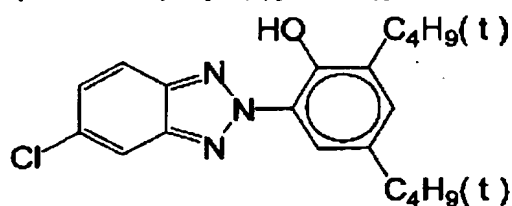
(UV-1) 紫外線吸収剤



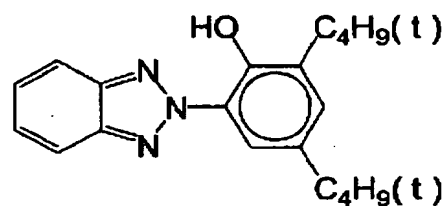
(UV-2) 紫外線吸収剤



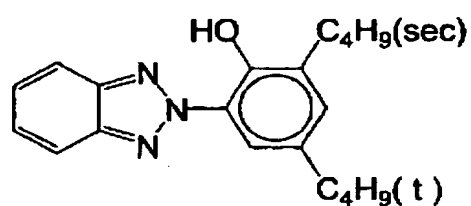
(UV-3) 紫外線吸収剤



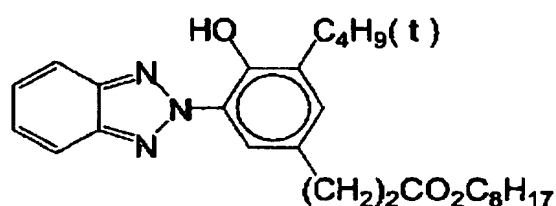
(UV-4) 紫外線吸収剤



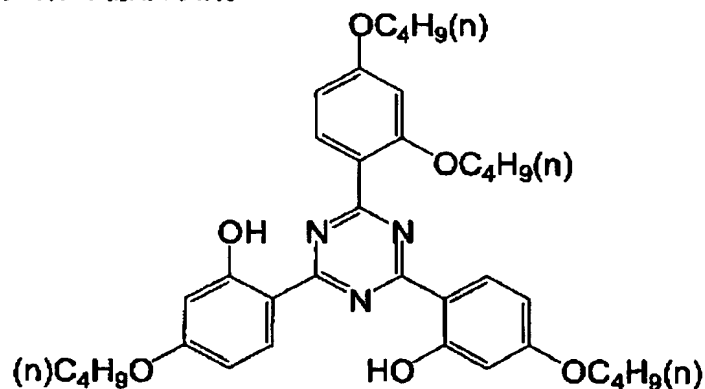
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

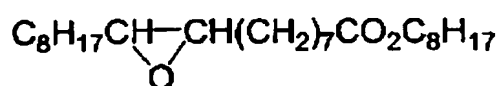
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

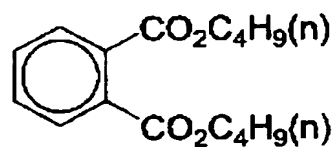
【0158】

【化 17】

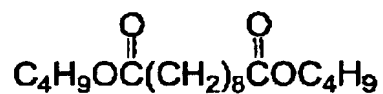
(Solv-1)



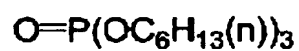
(Solv-2)



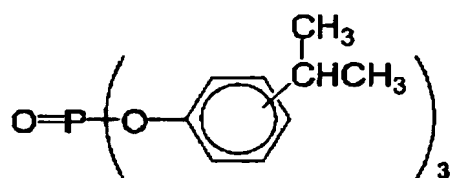
(Solv-3)



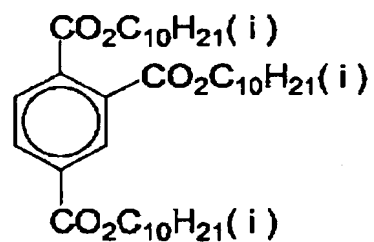
(Solv-4)



(Solv-5)



(Solv-7)



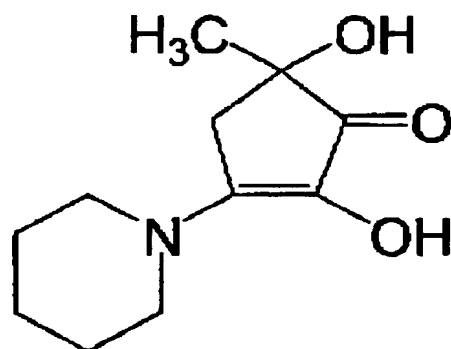
(Solv-8)



【0159】

【化 18】

(S1-4)



【0160】

以上のようにして得られた試料を、試料101とした。乳剤G-1からG-6の感度を調べるために、試料101とは緑感性乳剤層の乳剤をそれぞれG-2からG-6に替えた試料も同様に作製し試料102から106とした。

【0161】

各塗布試料を10℃30%RHの雰囲気下に置き、高照度露光用感光計（山下電装（株）製HIE型）を用いて、緑色フィルターを通してセンシトメトリ用の 10^{-4} 秒高照度階調露光を与えた。露光した試料は、露光の6秒後に以下に示す発色現像処理を行った。

【0162】

以下に処理工程を示す。

[処理]

下記処理工程にて使用した発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の0.5倍となるまで連続処理を行った。

【0163】

処理工程	温度	時間	補充量*
発色現像	45.0℃	16秒	45mL
漂白定着	40.0℃	16秒	35mL
リンス1	40.0℃	8秒	—

リンス 2	40.0℃	8 秒	—
リンス 3 **	40.0℃	8 秒	—
リンス 4	38.0℃	8 秒	121 mL
乾燥	80.0℃	16 秒	

(注) *感光材料 1 m²あたりの補充量

**富士写真フイルム (株) 製リンスクリーニングシステム RC50D をリンス (3) に装着し、リンス (3) からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール (RC50D) へ送る。同槽で送られた透過水はリンスに供給し、濃縮液はリンス (3) に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 50～300 mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1 日 10 時間温調循環させた。リンスは (1) から (4) への 4 タンク向流方式とした。

【0164】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	600 mL
蛍光増白剤 (FL-1)	5.0 g	8.5 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0 g	20.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.50 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン—		
1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N,N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.5 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)		
アニン・3/2 硫酸塩・モノハイドレード	10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g

水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸とKOHで調整)	10.35	12.6

【0165】

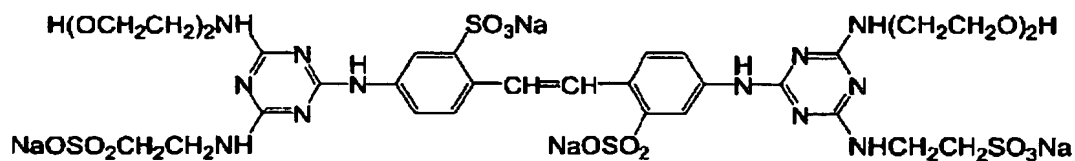
[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/mL)		
	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム		
	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

【0166】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (電導度 5 μ S/cm以下)	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	6.5	6.5

【0167】

【化19】



FL-1

【0168】

処理後の各試料のマゼンタ発色濃度を測定し、 10^{-4} 秒高照度露光の特性曲線を得た。各試料の発色濃度 1.7 を与えるに要する露光量 E の対数から、各乳剤の感度を読み取った。感度は、乳剤 G-1 の感度を 100 とした時の相対値で表した。数値が大きい程、感度が高いことを表す。結果を表 2 に示した。また、各塗布試料を 20°C 30% RH の雰囲気下に置き、高照度露光用感光計（山下電装（株）製 HIE 型）を用いて、グレーのセンシトメトリー用の 10^{-6} 秒高照度階調露光を与えた。露光した試料は、露光の 6 秒後あるいは 60 秒後に上記の発色現像時間が 16 秒の処理を行った。

【0169】

得られた結果を表 2 に示した。本発明の乳剤を使用することでレーザー走査露光によるデジタル露光に適した高照度感度が得られ、金属錯体を単独で使用する場合より、よりデジタル露光に適した試料が得られる。また、いずれの試料も露光後 60 秒後に発色現像を開始した場合には、高発色濃度領域での感度変動は安定であった。

【0170】

【表 2】

表 2		
試料 No.	ドーパント	相対感度 ^{*1}
101 (比較例)	添加なし	100
102 (比較例)	$\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})$	158
103 (比較例)	$\text{IrCl}_5(5\text{-Methia})$	180
104 (比較例)	$\text{IrCl}_5(\text{S-methylthiourea})$	185
105 (本発明)	$\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O}) / \text{IrCl}_5(5\text{-Methia})$	193
106 (本発明)	$\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O}) / \text{IrCl}_5(\text{S-methylthiourea})$	195

^a 5-Methia = 5-Methylthiazole.

^{*1} 10^{-4} 秒露光時の試料 101 の感度を 100 とした相対感度で表した。

【0171】

実施例 2

(乳剤 B-1 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.53\ \mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2 モル%）および $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.23 モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-1 とした。

【0172】

(乳剤 B-2 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.43\ \mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2 モル%）および $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.23 モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-2 とした。

。

【0173】

(乳剤G-11の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.38\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.15モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に増感色素D、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-11とした。

【0174】

(乳剤G-12の調製)

乳剤G-11に対して $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加せず、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(5\text{-Methylthia})]$ をハロゲン化銀1モルあたりIr量が 1×10^{-6} モルになる様に添加し、さらに硝酸銀の添加が90%の時点から100%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ をハロゲン化銀1モルあたりIr量が 2×10^{-6} モルになる様に添加したことを除いて乳剤G-11と同様にして乳剤G-12を得た。

【0175】

(乳剤G-13の調製)

硝酸銀の添加が50%の時点から80%の時点にかけて $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ をハロゲン化銀1モルあたりIr量が 6×10^{-8} モルになる様に添加したことを除いて乳剤G-12と同様に乳剤G-13を得た。

【0176】

(乳剤 G - 1 4 の調製)

硝酸銀の添加が 5 0 % の時点から 8 0 % の時点にかけて $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ をハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 6×10^{-8} モルになる様に添加し、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(5\text{-Methylthia})]$ に代えて $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{S-methylthiourea})]$ をハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 4×10^{-7} モルになる様に添加したことを除いて乳剤 G - 1 2 と同様に乳剤 G - 1 4 を得た。

【0 1 7 7】

(乳剤 R - 1 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.38 \mu\text{m}$ 、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル%）を添加した。硝酸銀の添加が 8 3 % の時点から 8 8 % の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 9 0 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.15 モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス（1, 4, 5 - トリメチルー 1, 2, 4 - トリアゾリウム - 3 - チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素 H、1 - フェニルー 5 - メルカプトテトラゾール、1 - （5 - メチルウレイドフェニル） - 5 - メルカプトテトラゾール、化合物 I および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R - 1 とした。

【0 1 7 8】

(乳剤 R - 2 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.28 \mu\text{m}$ 、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{R}$

u(CN)₆] を添加した。硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル %）を添加した。硝酸銀の添加が 8 3 % の時点から 8 8 % の時点にかけて、K₂[I r C l₆] を添加した。硝酸銀の添加が 9 0 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0 . 1 5 モル %）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス（1, 4, 5 - トリメチル - 1, 2, 4 - トリアゾリウム - 3 - チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素 H、1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール、1 - （5 - メチルウレイドフェニル） - 5 - メルカプトテトラゾール、化合物 I および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R - 2 とした。

【0 1 7 9】

以上の乳剤を用いて下記の試料を作製した。

第一層（青感性乳剤層）

乳剤 B - 1	0 . 0 7
乳剤 B - 2	0 . 0 7
ゼラチン	0 . 7 5
イエローカプラー（E x Y - 2）	0 . 3 4
色像安定剤（C p d - 1）	0 . 0 4
色像安定剤（C p d - 2）	0 . 0 2
色像安定剤（C p d - 3）	0 . 0 4
色像安定剤（C p d - 8）	0 . 0 1
溶媒（S o l v - 1）	0 . 1 3

【0 1 8 0】

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0 . 6 0
混色防止剤（C p d - 1 9）	0 . 0 9

色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 7
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 7
紫外線吸収剤 (U V - C)	0 . 0 5
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 1

【 0 1 8 1 】

第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G - 1 1	0 . 1 2
ゼラチン	0 . 7 3
マゼンタカプラー (E x M)	0 . 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 8
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 7
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0 . 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 0 6
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 1 1
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 0 6

【 0 1 8 2 】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0 . 4 8
混色防止層 (C p d - 4)	0 . 0 7
色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 6
紫外線吸収剤 (U V - C)	0 . 0 4
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 0 9

【 0 1 8 3 】

第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - 1	0 . 0 5
乳剤 R - 2	0 . 0 5
ゼラチン	0 . 5 9
シアンカプラー (E x C - 2)	0 . 1 3
シアンカプラー (E x C - 3)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 4
紫外線吸収剤 (U V - 7)	0 . 0 2
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 0 9

【 0 1 8 4 】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 3 2
紫外線吸収剤 (U V - C)	0 . 4 2
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 0 8

【 0 1 8 5 】

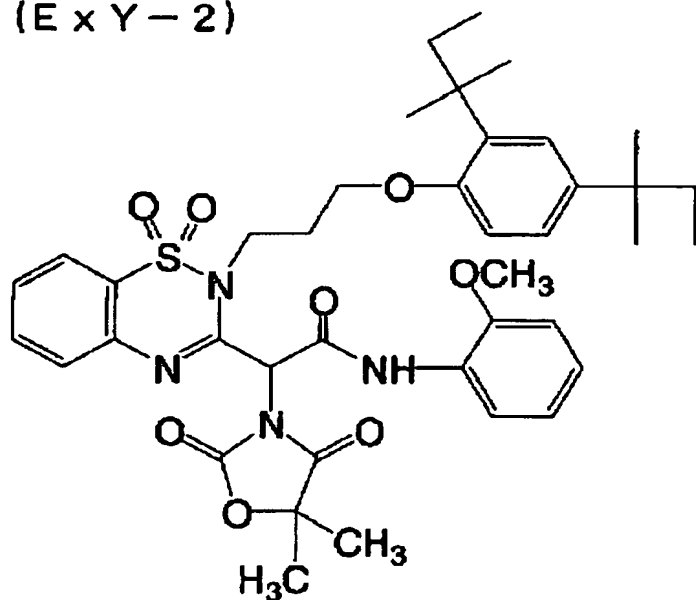
第七層 (保護層)

ゼラチン	0 . 7 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 1
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1
ポリジメチルシロキサン	0 . 0 1
二酸化珪素	0 . 0 0 3

【 0 1 8 6 】

【化20】

(E x Y-2)



【0187】

以上のようにして得られた試料を、試料201とした。乳剤G-11を乳剤G-12から乳剤G-14に置き換えた試料を作成し試料202から204とした。

【0188】

これらの試料のレーザー走査露光における写真性を調べるために以下のような実験を行った。レーザー光源としては、波長約440nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80μmで、走査ピッチは42.3μm（600dpi）であり、1画素あたりの平均露光時間は、1.7×

10⁻⁷秒であった。この露光方式により20℃30%RHの環境下で、試料にレーザー発色の階調露光を与えた。

【0189】

露光した各試料に対し、実施例1と同様の発色現像処理を行った。但し、試料の先端部は露光後約3秒で発色現像が開始され、後端部は露光後約9秒で発色現像が開始されている。

【0190】

処理後の各試料のマゼンタの反射発色濃度を測定し、実施例1と同様に各試料の発色濃度1.7を与えるに要する露光量Eの対数から、各乳剤の感度を読み取った。感度は、乳剤G-11の感度を100とした時の相対値で表した。結果は表3に示した。さらに実施例1と同様に、各塗布試料を20℃30%RHの雰囲気下に置き、上記の露光の6秒後あるいは60秒後に上記の発色現像時間が16秒の処理を行った。

【0191】

【表3】

表3			
試料 No.	ドーパント*	相対感度*1	階調*2
201 (比較例)	添加なし	100	2.58
202 (本発明)	IrCl ₅ (H ₂ O) / IrCl ₅ (5-Methia)	158	2.50
203 (比較例)	OsCl ₅ (NO)	180	3.67
204 (本発明)	OsCl ₅ (NO) / IrCl ₅ (H ₂ O) / IrCl ₅ (S-methylthiourea)	185	3.60

* 5-Methia = 5-Methylthiazole。

*1 10⁻⁴秒露光時の試料201の感度を100とした相対感度で表した。

*2 各試料の階調はカブリ+0.1からカブリ+0.5の間の傾きで表した。

【0192】

表3の結果から明らかなように、試料203、203は高発色濃度領域でいずれもレーザー走査露光に最適な感度及び階調が得られた上、露光から現像処理までの時間によらず安定な性能が得られている。

【0193】

【発明の効果】

本発明は、ドーパントの機能を徐放時間の概念で捕らえ、乳剤が必要とする露光照度に適応した徐放時間を持ったドーパントを適切に組み合わせて使用することにより、全露光照度に渡って相反則不軌のない乳剤が得られるという知見に基づくものである。この知見を乳剤が必要とする性能(感度・階調に対する考え方)へ拡張することにより、幅広い露光照度に対して相反則不軌がなくかつ高感度で硬調な乳剤を得ることが出来た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より高感度で幅広い露光照度にわたり相反則不軌がなく、より高感度で硬調なハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】 ハロゲン化銀粒子中に 10^{-5} 秒以上 3 秒以下の間の平均電子徐放時間を与える金属錯体を少なくとも 2 種類含有するハロゲン化銀乳剤。

【選択図】 なし

特願 2003-068446

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社